



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 13 OCT. 2000

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

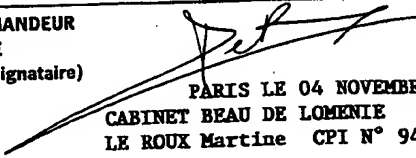

Martine PLANCHE

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

REMISE DES PIÈCES DATE 4 NOV 1999 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI 9913791 DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 04 NOV. 1999		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE CABINET BEAU DE LOMENIE 158, rue de l'Université 75340 PARIS CEDEX 07	
Vos références pour ce dossier <i>(facultatif)</i> H24832/30/MLR			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N° _____ Date / / N° _____ Date / /	
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/> N° _____ Date / /	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) "Naphthopyranes avec un hétérocycle en position 5,6, préparation et compositions et matrices (co) polymères les renfermant".			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date / / Pays ou organisation _____ N° _____ Date / / Pays ou organisation _____ N° _____ Date / / <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		CORNING S.A.	
Prénoms			
Forme juridique		SOCIÉTÉ ANONYME	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	44, avenue de Valvins	
	Code postal et ville	77210	AVON
Pays		FRANCE	
Nationalité		FRANÇAISE	
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>			
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>			

REMISE DES PIÈCES DATE 4 NOV 1999 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		H24832/30/MLR	
6 MANDATAIRE			
Nom			
Prénom			
Cabinet ou Société		CABINET BEAU DE LOMENIE	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue	158, rue de l'Université	
	Code postal et ville	75340	PARIS CEDEX 07
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01.44.18.89.00	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01.44.18.04.23	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
7 INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non - Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence)</i>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI	
 PARIS LE 04 NOVEMBRE 1999 CABINET BEAU DE LOMENIE LE ROUX Martine CPI N° 94-0309			

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1.
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W 280999

Vos références pour ce dossier (facultatif)		H24832/30/MLR	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		99 13 79 1	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
"Naphtopyranes avec un heterocycle en position 5,6, préparation et compositions et matrices (co) polymères les renfermant."			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
CORNING S.A.			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		CHAN	
Prénoms		You-Ping	
Adresse		14, Bd Jean XXIII	
Rue	Code postal et ville	69008	Lyon FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		BREYNE	
Prénoms		Olivier	
Adresse		5, rue Rosset	
Rue	Code postal et ville	69004	Lyon FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		JEAN	
Prénoms		Patrick	
Adresse		21, rue Père-Chevrier	
Rue	Code postal et ville	69007	Lyon FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		PARIS LE 04 NOVEMBRE 1999 CABINET BEAU DE LOMENIE LE ROUX Martine CPI N° 94-0309	

DOCUMENT COMPORTANT DES MODIFICATIONS

PAGE(S) DE LA DESCRIPTION OU DES REVENDECATIONS OU PLANCHE(S) DE DESSIN			R.M.*	DATE DE LA CORRESPONDANCE	TAMPON DATEUR DU CORRECTEUR
Modifiée(s)	Supprimée(s)	Ajoutée(s)			
f 23				6-09-00	EMI - 13 SEP 2000

La présente invention concerne de nouveaux composés de type naphthopyranes annelés qui présentent, en particulier, des propriétés photochromiques. Elle concerne, également, les compositions photochromiques et articles ophtalmiques photochromiques (par exemple des lentilles) contenant lesdits naphthopyranes.

5 L'invention englobe également la préparation de ces nouveaux composés.

Les composés photochromiques sont capables de changer de couleur sous l'influence d'une lumière poly- ou monochromatique (par exemple des UV) et de retrouver leur couleur initiale, quand l'irradiation lumineuse cesse, ou sous l'influence de la température et/ou d'une lumière poly- ou monochromatique
10 différente de la première.

Les composés photochromiques trouvent des applications dans divers domaines, par exemple, pour la fabrication de lentilles ophtalmiques, lentilles de contact, lunettes de protection solaire, filtres, optiques de caméra ou d'appareils photographiques ou d'autres dispositifs optiques et d'observation, vitrages, objets
15 décoratifs, éléments d'affichage ou bien encore pour le stockage d'informations par inscription optique (codage).

Dans le domaine de l'optique ophtalmique, et en particulier la lunetterie, une lentille photochrome, comprenant un ou plusieurs composés photochromiques, doit présenter :

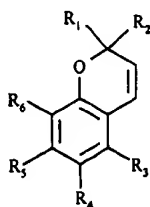
- 20 - une transmission élevée en absence d'ultraviolets,
- une transmission faible (forte colorabilité) sous irradiation solaire,
- une cinétique de coloration et de décoloration adaptée,
- une teinte acceptable par le consommateur (grise ou marron, de préférence) avec, de préférence, un maintien de la teinte choisie au cours de la coloration et de la
25 décoloration de la lentille ,
- un maintien des performances, des propriétés dans une gamme de température de 0-40 °C,
- une durabilité importante, car les objectifs visés sont des lentilles correctrices sophistiquées et donc chères.

30 Ces caractéristiques de lentille sont, en fait, déterminées par les composés photochromiques actifs qu'elle renferme ; composés, qui doivent, en outre, être parfaitement compatibles avec le support organique ou minéral, voire hybride, constituant la lentille.

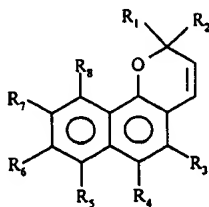
Il est, par ailleurs, à noter que l'obtention d'une teinte grise ou marron
35 peut nécessiter l'emploi d'au moins deux photochromes de couleur différente, c'est-à-dire ayant des longueurs d'onde d'absorption maximale dans le visible distinctes.

Cette association impose encore d'autres exigences aux composés photochromiques. En particulier, les cinétiques de coloration et de décoloration des (deux ou plusieurs) composés photochromiques actifs associés doivent être sensiblement identiques. Il en va de même pour leur stabilité dans le temps et, également, pour leur compatibilité avec un support plastique ou minéral.

Parmi les nombreux composés photochromiques décrits dans l'art antérieur, on peut citer les benzopyranes ou naphthopyranes décrits dans les brevets ou demandes de brevet US-A-3 567 605, US-A-3 627 690, US-A-4 826 977, US-A-5 200 116, US-A-5 238 981, US-A-5 411 679, US-A-5 429 744, US-A-5 451 344, US-A-5 458 814, US-A-5 651 923, US-A-5 645 767, US-A-5 698 141, US-A-5 783 116, WO-A-95 05382, FR-A-2 718 447, WO-A-96 14596, WO-A-97 21698 qui répondent aux formules réduites ci-après :



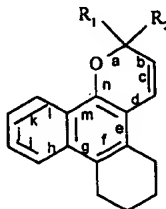
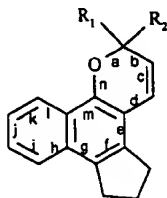
Benzopyranes



Naphthopyranes

15

Le brevet US-A-5 783 116 décrit plus spécifiquement des naphthopyranes de structure générale suivante :

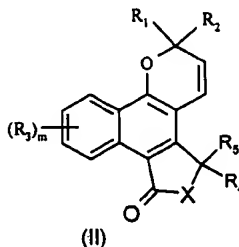
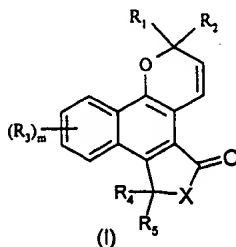


20

Le brevet US-A-5 811 034 revendique notamment la structure générale ci-dessous :

Ces composés prétendent satisfaire au cahier des charges défini supra. En réalité, si ces composés ont bien une ou plusieurs des propriétés de base recherchées, 5 telles qu'une transmission élevée en absence d'ultraviolets et une forte colorabilité sous irradiation solaire, tous les composés décrits à ce jour n'ont pas la combinaison complète des propriétés recherchées, nécessaire à la production d'articles satisfaisants. En particulier, aucun de ces composés n'est intrinsèquement gris ou marron et la nécessité d'utiliser un photochrome complémentaire pour l'obtention de 10 l'une de ces deux teintes subsiste.

15 Ainsi, la présente invention concerne, selon un premier de ses aspects,
des composés de formule (I) ou (II)



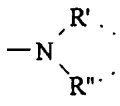
20

- X est un oxygène ou NR₆, R₆ représentant un hydrogène, un groupe alkyle linéaire ou ramifié qui comporte de 1 à 12 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle qui comporte de 3 à 12 atomes de carbone, un groupe aryle ou hétéroaryle qui comporte dans sa structure de base respectivement 6 à 24 atomes de carbone ou 4 à

24 atomes de carbone et au moins un hétéroatome choisi parmi le soufre, l'oxygène et l'azote ; ladite structure de base étant éventuellement substituée par au moins un substituant choisi parmi un alkyle linéaire ou ramifié qui comporte 1 à 12 atomes de carbone, un alcoxy linéaire ou ramifié qui comporte 1 à 12 atomes de carbone, un halogène ou un hydroxy ;

- R_4 et R_5 , identiques ou différents, représentent indépendamment un hydrogène, un hydroxy ou un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, qui comporte 1 à 6 atomes de carbone, ou forment ensemble un groupe oxo (=O) ;
- R_1 et R_2 , identiques ou différents, représentent indépendamment :
 - l'hydrogène,
 - un groupe alkyle linéaire ou ramifié qui comporte de 1 à 12 atomes de carbone,
 - un groupe cycloalkyle qui comporte de 3 à 12 atomes de carbone,
 - un groupe aryyle ou hétéroaryyle qui comporte dans sa structure de base respectivement 6 à 24 atomes de carbone ou 4 à 24 atomes de carbone et au moins un hétéroatome choisi parmi le soufre, l'oxygène et l'azote ; ladite structure de base étant éventuellement substituée par au moins un substituant choisi parmi l'ensemble des substitutants donnés ci-après :
 - + un halogène et notamment le fluor, le chlore et le brome,
 - + un hydroxy,
 - + un groupe alkyle linéaire ou ramifié qui comporte de 1 à 12 atomes de carbone,
 - + un groupe alcoxy linéaire ou ramifié qui comporte de 1 à 12 atomes de carbone,
 - + un groupe halogénoalkyle ou halogénoalcoxy correspondant respectivement aux groupes (C_1 - C_{12}) alkyle ou alcoxy ci-dessus, substitués par au moins un atome d'halogène, et notamment un groupe fluoroalkyle de ce type,
 - + un groupe phénoxy ou naphthoxy éventuellement substitué par au moins un groupe alkyle ou alcoxy linéaire ou ramifié qui comporte de 1 à 12 atomes de carbone,

- + un groupe alcényle linéaire ou ramifié qui comporte de 2 à 12 atomes de carbone et notamment le groupe vinyle ou le groupe allyle,
- + un groupe $-NH_2$,
- + un groupe $-NHR$, R représentant un groupe alkyle linéaire ou ramifié qui comporte de 1 à 6 atomes de carbone, ou un phényle éventuellement substitué par au moins un alkyle linéaire ou ramifié qui comporte de 1 à 6 atomes de carbone,
- + un groupe :



R' et R'', identiques ou différents, représentant indépendamment un groupe alkyle linéaire ou ramifié qui comporte de 1 à 6 atomes de carbone, un phényle éventuellement substitué par au moins un alkyle linéaire ou ramifié qui comporte 1 à 6 atomes de carbone ou représentant ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont liés un cycle de 5 à 7 chaînons qui peut comporter au moins un autre hétéroatome choisi parmi l'oxygène, le soufre et l'azote, ledit azote étant éventuellement substitué par un groupe R''', groupe alkyle linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 6 atomes de carbone,

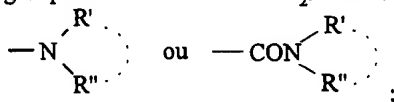
- + un groupe méthacryloyle ou un groupe acryloyle,
- un groupe aralkyle ou hétéroaralkyle, dont le groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comporte de 1 à 4 atomes de carbone et dont la partie aryle ou hétéroaryle répond à la même définition que celle donnée supra pour le groupe aryle ou hétéroaryle ;

ou

lesdits deux substituants R_1 et R_2 forment ensemble un groupement adamantyle, norbornyle, fluorénylidène, $di(C_1-C_6)$ -alkylanthracénylidène ou $spiro(C_5-C_6)$ cycloalkylanthra-cénylidène ; ledit groupement étant éventuellement substitué par au moins un des substituants listés ci-dessus pour R_1 , R_2 : groupe aryle ou hétéroaryle ;

- R_3 , identiques ou différents, représentent, indépendamment :

- un halogène, et notamment le fluor, le chlore ou le brome,
- un hydroxy,
- un groupe alkyle linéaire ou ramifié qui comporte de 1 à 12 atomes de carbone (avantageusement de 1 à 6 atomes de carbone),
- un groupe cycloalkyle qui comporte de 3 à 12 atomes de carbone,
- un groupe alcoxy linéaire ou ramifié qui comporte de 1 à 12 atomes de carbone (avantageusement de 1 à 6 atomes de carbone),
- un groupe halogénoalkyle, halogénocycloalkyle, halogénoalcoxy correspondant respectivement aux groupes alkyle, cycloalkyle, alcoxy ci-dessus, substitués par au moins un atome d'halogène, notamment choisi parmi le fluor, le chlore et le brome,
- un groupe aryle ou hétéroaryle répondant à la même définition que celle donnée supra pour R_1, R_2 ,
- un groupe aralkyle ou hétéroaralkyle, le groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 4 atomes de carbone et les groupes aryle et hétéroaryle répondant aux mêmes définitions que celles données supra pour R_1, R_2 ,
- un groupe phénoxy ou naphthoxy éventuellement substitué par au moins un groupe alkyle ou alcoxy linéaire ou ramifié qui comporte de 1 à 12 atomes de carbone,
- un groupe amine ou amide : $-NH_2, -NHR, -CONH_2, -CONHR,$



R, R', R'' répondant respectivement à leurs définitions données supra pour les substituants aminés des valeurs R_1, R_2 : aryle ou hétéroaryle,

- un groupe $-OCOR_7$ ou $-COOR_7$, R_7 représentant un groupe alkyle droit ou ramifié comportant de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe cycloalkyle comportant de 3 à 6 atomes de carbone ou un groupe phényle, éventuellement substitué par au moins un des substituants listés ci-dessus pour les valeurs de R_1, R_2 : aryle ou hétéroaryle ;

ou

au moins deux des groupements R_3 , adjacents, forment ensemble un groupe cyclique aromatique ou non, à un noyau ou deux noyaux annelés, qui peut comporter au moins un hétéroatome choisi dans le groupe comprenant : l'oxygène, le soufre ou l'azote; ce ou ces noyaux, indépendamment aromatique ou non-aromatique de 5 à 7 chaînons, pouvant comporter au moins un substituant choisi parmi un groupe tel que défini plus haut, à titre de substituant, de la structure de base du groupe aryle ou hétéroaryle représentant R_1 ou R_2 ;

• m est un entier de 0 à 4.

L'homme du métier aura bien évidemment compris que les groupes ramifiés alkyle, alcoxy et alcényle, tels que définis ci-dessus, comportent un nombre suffisant de carbone pour pouvoir être ramifiés (respectivement plus de 3, plus de 3 et plus de 4 atomes de carbone).

Les composés de l'invention - naphthopyranes de formule (I) ou (II) - possèdent une forte colorabilité, associée à une cinétique de décoloration adaptée aux applications visées. Les couleurs, facilement accessibles, varient de l'orange au violet.

Parmi lesdits composés de l'invention, on a ceux qui répondent à la formule (I) ou (II) dans laquelle :

• X est un oxygène. Parmi ceux-ci, on préfère tout particulièrement les deux sous-familles ci-après : celle des composés de formule (I) ou (II) dans laquelle donc $X = O$ et R_4 et R_5 forment ensemble un groupe oxo et celle des composés de formule (I) ou (II) dans laquelle donc $X = O$ et R_4 et R_5 sont des hydrogènes ;

• X est un groupe NR_6 . Parmi ceux-ci, on préfère tout particulièrement les trois sous-familles ci-après : celle des composés de formule (I) ou (II) dans laquelle donc $X = NR_6$ et R_4 et R_5 forment ensemble un groupe oxo, celle des composés de formule (I) ou (II) dans laquelle donc $X = NR_6$ et R_4 et R_5 sont des hydrogènes et celle des composés de formule (I) ou (II) dans laquelle donc $X = NR_6$ et R_4 est un hydrogène, tandis que R_5 est un hydroxy.

En référence aux substituants R_1 et R_2 , on préfère ceux qui répondent à la formule (I) ou (II) dans laquelle :

• R_1 et R_2 , sont identiques ou différents et représentent indépendamment des groupes aryles ou hétéroaryles éventuellement substitués dont la structure de base est choisie dans le groupe comprenant les groupements phényle, naphthyle, biphényle,

pyridyle, furyle, benzofuryle, dibenzofuryle, N-(C₁-C₆)alkylcarbazole, thiényle, benzothiényle, dibenzothiényle et julolidinyle ; R₁ et/ou R₂ représentant, avantageusement, un groupe phényle substitué en para ;

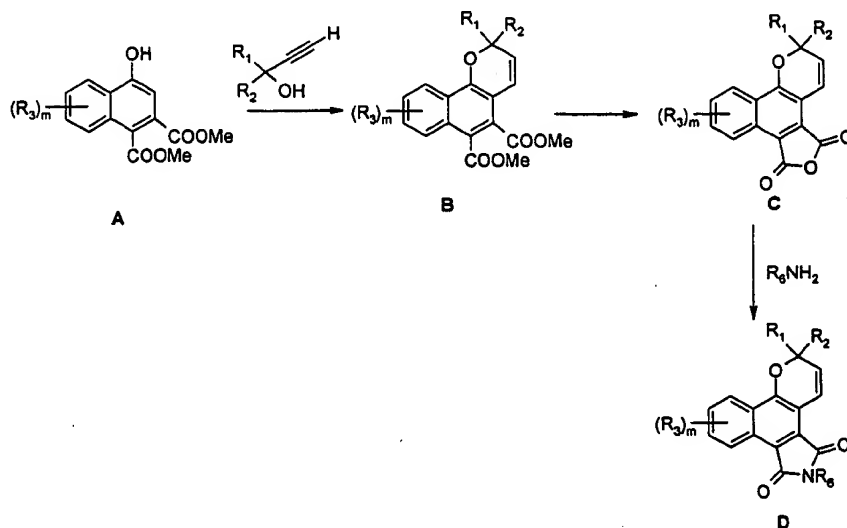
ou

- 5 R₁ et R₂ forment ensemble un groupe adamantyle ou norbornyle.

Suivant un premier mode de réalisation de l'invention, les composés (I) ou (II) sont tels que deux au moins de leurs substituants R₃ adjacents ne forment pas ensemble un cycle.

- 10 Suivant un deuxième mode de réalisation de l'invention, les composés (I) ou (II) sont tels qu'ils comprennent au moins deux groupements R₃ adjacents formant ensemble un groupe cyclique aromatique ou non, à un noyau ou deux noyaux annelés qui peut comporter au moins un hétéroatome choisi dans le groupe comprenant : l'oxygène, le soufre ou l'azote; ce ou ces noyaux, indépendamment aromatique ou non-aromatique de 5 à 7 chaînons, pouvant comporter au moins un substituant choisi
15 parmi un groupe tel que défini plus haut, à titre de substituant, de la structure de base du groupe aryle ou heteroaryle représentant R₁ ou R₂.

Les composés de l'invention peuvent être synthétisés selon le schéma général suivant.



R₁, R₂, R₃, R₆ et m étant tels que définis ci-dessus en référence aux formules (I) et (II).

Les produits de départ A peuvent être obtenus selon un mode opératoire décrit par Kotsuki et al. (Bull. Chem. Soc. Jpn. 1994, 67, 599).

Les intermédiaires B sont obtenus selon des procédés bien connus de l'homme de l'art (voir par exemple EP-A-0 562 915 et US-A-5 783 116).

5 Les composés C, selon l'invention, sont obtenus par saponification des esters en milieu basique suivie d'une cyclisation-déshydratation thermique.

Les composés D, selon l'invention, sont obtenus par condensation de composés C avec une amine primaire.

10 Les autres composés de l'invention avec R_4 et/ou $R_5 = H$ ou OH sont obtenus par réduction de composés C ou D. La réduction contrôlée des anhydrides (composés C) par des hydrures tels que $NaBH_4$ ou $LiAlH_4$ conduit à des lactones (R_4 et $R_5 = H$) et/ou hydroxylactones ($R_4 = H$ et $R_5 = OH$) et celle des imides à des lactames (R_4 et $R_5 = H$) ou hydroxylactames ($R_4 = H$ et $R_5 = OH$) (voir par exemple les références suivantes : Bailey et Johnson, J. Org. Chem. 1970, 35, 3574 et Sato et al., Bull. Chem. Soc. Jpn. 1988, 61, 2238). De la même manière, on fait réagir l'anhydride ou l'imide avec un ou deux équivalents d'un organomagnésien (alkyleMgBr) pour obtenir les dérivés avec $R_4=OH$, $R_5=alkyle$ ou $R_4=R_5=alkyle$ (voir par exemple Zhang et al. J. Amer. Chem. Soc. 1993, 115, 3670-3673). Les composés avec $R_4 = H$ et $R_5 = alkyle$ ($X = O$ ou NR_6) peuvent être synthétisés selon
20 une chimie décrite par Canonne et al. dans Tetrahédon, 1988, 44, 2903.

Selon un troisième de ses aspects, l'invention a pour objet des (co)polymère(s) et/ou réticulat(s) obtenu(s) par polymérisation et/ou réticulation et/ou greffage d'au moins un composé (I) ou (II) tel que défini ci-dessus. Les composés (I) ou (II) selon l'invention peuvent être *per se* des (co)monomères et/ou
25 être compris dans des (co)monomères (co)polymérisables et/ou réticulables. Les (co)polymères et/ou réticulats obtenus de la sorte peuvent constituer des matrices photochromes comme celles présentées infra.

Selon un quatrième de ses aspects, la présente invention concerne l'utilisation à titre d'agents photochromiques, desdits composés de formule (I) ou
30 (II) de l'invention. L'invention a donc également pour objet:

- d'une part, de nouveaux composés photochromiques, constitués par les dérivés de naphtopyranes, tels que définis ci-dessus, pris isolément ou en mélange entre eux et/ou avec au moins un autre composé photochromique d'un autre type et/ou avec au moins un colorant non photochromique ;
- 35 - d'autre part, de nouvelles compositions photochromiques, qui comprennent au moins un composé (I) ou (II) , tel que défini ci-dessus, et/ou au moins un

(co)polymère linéaire ou réticulé renfermant dans sa structure au moins un composé (I) ou (II) selon l'invention. De telles compositions photochromiques peuvent renfermer au moins un autre composé photochromique, d'un autre type et/ou au moins un colorant non photochromique et/ou au moins un stabilisant. Ces
 5 composés photochromiques d'un autre type, colorants non photochromiques, stabilisants sont des produits de l'art antérieur connus de l'homme de l'art.

Sont particulièrement préconisées, dans le cadre de la présente invention, les associations de composés photochromiques de l'invention, et/ou les associations de composés photochromiques de l'invention et de composés photochromiques d'un
 10 autre type, selon l'art antérieur, de telles associations étant intéressantes en ce qu'elles conviennent pour générer des teintes grise ou marron, souhaitées par le public dans des applications telles que la lunetterie ophtalmique ou solaire. Ces composés photochromiques complémentaires peuvent être ceux connus de l'homme de l'art et décrits dans la littérature, par exemple des chromènes (US-A-3 567 605,
 15 US-A-5 238 981, WO-A-9422850, EP-A-0 562 915), des spiropyranes ou des naphthospiropyranes (US-A-5 238 981) et des spiroxazines (CRANO et al., "Applied Photochromic Polymer Systems", Ed. Blackie & Son Ltd, 1992, chapitre 2).

Lesdites compositions selon l'invention peuvent également comporter :

- des colorants non photochromiques permettant l'ajustement de la
 20 teinte,
- et/ou un ou plusieurs stabilisants, comme par exemple un antioxydant,
- et/ou un ou plusieurs anti-UV,
- et/ou un ou plusieurs antiradicaux,
- 25 - et/ou un ou plusieurs désactiveurs d'états excités photochimiques.

Ces additifs peuvent, notamment, permettre d'améliorer la durabilité desdites compositions.

Les composés de l'invention, envisagés dans le cadre de leurs applications photochromiques, peuvent être utilisés en solution. Ainsi, une solution
 30 photochromique peut être obtenue en solubilisant au moins un desdits composés dans un solvant organique, tel que le toluène, le dichlorométhane, le tétrahydrofurane ou l'éthanol. Les solutions obtenues sont généralement incolores et transparentes. Exposées à la lumière solaire, elles développent une forte coloration et reviennent à l'état incolore lorsqu'elles sont placées dans une zone de moindre exposition au
 35 rayonnement solaire ou, en d'autres termes, lorsqu'elles ne sont plus soumises aux

UV. Il suffit, en général, d'une très faible concentration de produit (de l'ordre de 0,01 à 5 % en poids) pour obtenir une coloration intense.

Les composés selon l'invention sont, par ailleurs, compatibles avec des matrices support en polymère organique ou en matériau minéral, aussi bien sous
5 forme incluse dans lesdites matrices que sous forme de revêtement desdites matrices.

Aussi, dans le cadre du quatrième aspect de l'invention relatif aux applications photochromiques, l'invention a pour objet une matrice comportant :

- au moins un composé (I) ou (II), tel que défini supra ;
- et/ou au moins un (co)polymère et/ou réticulat, tel que défini
10 supra ;
- et/ou au moins une composition, telle que présentée ci-dessus.

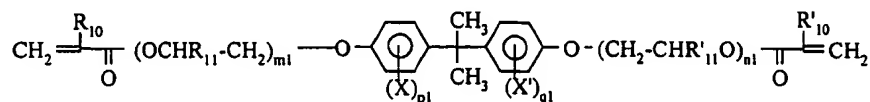
En fait, les applications les plus intéressantes des composés de l'invention sont celles dans lesquelles le photochrome est dispersé uniformément au sein ou sur la surface d'une matrice formée par un polymère et/ou copolymère et/ou
15 mélange de (co)polymères.

A l'instar de leur comportement en solution, les composés (I) ou (II), inclus dans une matrice polymère, sont incolores ou légèrement colorés à l'état initial et développent rapidement une coloration intense sous une lumière UV (365 nm) ou une source lumineuse de type solaire. Enfin, ils retrouvent leur couleur initiale
20 lorsque l'irradiation cesse.

Les procédés de mise en œuvre, envisageables pour l'obtention d'une telle matrice, sont très variés. Parmi ceux connus de l'homme de l'art, on peut citer, par exemple, la diffusion dans le (co)polymère, à partir d'une suspension ou solution du photochrome, dans une huile de silicone, dans un hydrocarbure aliphatique ou
25 aromatique, dans un glycol, ou à partir d'une autre matrice polymère. La diffusion est couramment effectuée à une température de 50 à 200 °C pendant une durée de 15 minutes à quelques heures, selon la nature de la matrice polymère. Une autre technique de mise en œuvre consiste à mélanger le photochrome dans une formulation de matières polymérisables, à déposer ce mélange sur une surface ou
30 dans un moule et à effectuer ensuite la copolymérisation. Ces techniques de mise en œuvre et d'autres sont décrites dans l'article de CRANO et al. "*Spiroxazines and their use in photochromic lenses*" publié dans Applied Photochromic Polymer Systems, Ed. Blackie et Son Ltd - 1992.

A titre d'exemples de matériaux polymères préférés pour former des
35 matrices utiles dans des applications optiques des composés photochromiques selon l'invention, on peut mentionner les produits suivants :

- mono-, di-, tri ou tétraacrylate ou mono-, di-, tri ou tétraméthacrylate d'alkyle, de cycloalkyle, de (poly ou oligo)éthylène glycol, d'aryle ou d'arylalkyle éventuellement halogéné ou comportant au moins un groupement éther et/ou ester et/ou carbonate et/ou carbamate et/ou thiocarbamate et/ou urée et/ou amide,
- polystyrène, polyéther, polyester, polycarbonate (e.g. polycarbonate de bisphénol-A, polycarbonate de diallyldiéthylène glycol), polycarbamate, polyépoxy, polyurée, polyuréthane, polythiouréthane, polysiloxane, polyacrylonitrile, polyamide, polyester aliphatique ou aromatique, polymères vinyliques, acétate de cellulose, triacétate de cellulose, acétate-propionate de cellulose ou polyvinylbutyral,
- ceux obtenus à partir de monomères difonctionnels répondant à la formule ci-après :



dans laquelle :

- Δ R_{10} , R'_{10} , R_{11} et R'_{11} sont identiques ou différents et représentent indépendamment un hydrogène ou un groupe méthyle ;
- Δ m_1 et n_1 sont, indépendamment, des entiers compris entre 0 et 4 inclus et sont, avantageusement, indépendamment égaux à 1 ou 2 ;
- Δ X et X', identiques ou différents, sont un halogène et représentent, de préférence, un chlore et/ou un brome ;
- Δ p_1 et q_1 sont, indépendamment, des entiers compris entre 0 et 4 inclus ;
- copolymères d'au moins deux types de monomères copolymérisables choisis parmi les monomères précurseurs des polymères listés supra et, de préférence, ceux appartenant aux groupes comprenant : les (méth)acryliques, les vinyliques, les allyliques et leurs mélanges.

De manière particulièrement préférée, on utilise les photochromes de l'invention avec des résines, présentant une structure nanobiphasee, obtenues par copolymérisation d'au moins deux monomères difonctionnels différents, spécifiques. De telles résines ont été décrites par la Demanderesse dans la demande de brevet
5 FR-A-2 762 845.

La quantité de photochrome utilisée dans la matrice (co)polymère dépend du degré d'assombrissement souhaité. De manière habituelle, on en utilise une quantité comprise entre 0,001 et 20 % en poids.

Toujours selon le quatrième de ses aspects relatifs aux applications des
10 composés (I) ou (II) à titre de photochromes, la présente invention a également pour objet des articles ophtalmiques, tels que les articles de lunetterie ophtalmique ou solaire, comprenant :

- au moins un composé (I) ou (II) selon l'invention,
- et/ou au moins un (co)polymère et/ou réticulat formé, au moins en
15 partie, par au moins un composé de l'invention,
- et/ou au moins une composition photochromique telle que définie ci-dessus,
- et/ou au moins une matrice (telle que définie supra), en matériau polymère organique ou en matériau minéral ou encore en matériau
20 hybride minéral-organique, ladite matrice comprenant éventuellement initialement au moins un composé de l'invention.

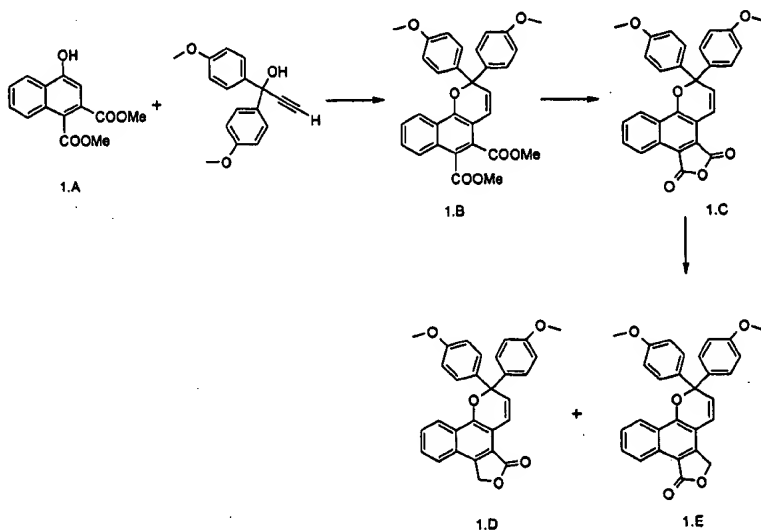
En pratique, les articles plus particulièrement visés par la présente invention sont les lentilles ophtalmiques ou solaires photochromiques, les vitrages (vitres pour bâtiments, pour engins de locomotion, véhicules automobiles), les
25 dispositifs optiques, les articles décoratifs, les articles de protection solaire, le stockage d'informations, ...

La présente invention est illustrée par les exemples qui suivent, de synthèse et de validation photochromique, de composés de l'invention. Lesdits composés de l'invention sont comparés à des composés C₁ et C₂ de l'art antérieur.

EXEMPLES

EXEMPLE 1 : SYNTHÈSE DES COMPOSÉS (1.D) ET (1.E)

5 La synthèse des composés (1.D) et (1.E) a été effectuée selon le schéma suivant .

*Etape 1 :*

10 On fait réagir 3,6 g de naphtol 1.A (obtenu selon le procédé décrit par Kotsuki et al. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1994, 67, 599) avec 4,8 g de bis-1,1-(para-méthoxyphényl)-propyn-1-ol dans le toluène au reflux en présence d'une quantité catalytique d'acide bromoacétique pendant 4 heures. Après purification par chromatographie sur colonne de silice, on isole 3 g de l'intermédiaire 1.B.

15 *Etape 2 :*

 On chauffe au reflux le produit 1.B dans l'éthanol en présence d'un excès de soude. On isole ensuite le produit par acidification et extraction par du toluène. La solution toluénique est ensuite portée au reflux avec distillation azéotrope d'eau pendant 6 heures. On isole après évaporation du solvant et cristallisation 1,2 g du composé (1.C). Sa structure est confirmée par RMN du proton.

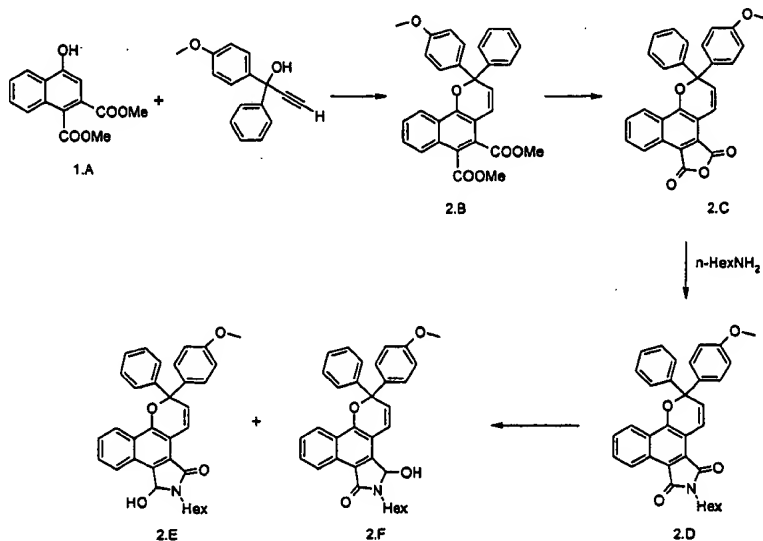
20

Etape 3 :

 0,5 g du composé (1.C) est solubilisé dans un mélange THF / méthanol puis réduit par ajout d'un excès de NaBH₄ à température ambiante. Le produit est

ensuite purifié par chromatographie sur silice. On isole 230 mg d'un mélange constitué de 30 % de 1.D et 70 % de 1.E. Leur structures sont confirmées par la RMN du proton.

5 **EXEMPLE 2 : SYNTHÈSE DES COMPOSÉS (2.E) ET (2.F)**



Etape 1 :

10 On synthétise le dérivé 2.C comme dans l'exemple 1, en partant du 1-paraméthoxyphényl-1-phényl-propyn-1-ol.

Etape 2 :

On fait réagir 0,65 g du composé 2.C avec 0,16 g de n-hexyl amine au reflux dans le toluène pendant 2 heures. On évapore à sec le mélange réactionnel et on le porte au reflux de nouveau dans 10 ml de xylène pendant 5 heures. Après purification sur colonne de silice, on isole 0,75 g du produit 2.D.

15

Etape 3 :

On solubilise 0,75 g du produit 2.D dans un mélange THF/méthanol (10 + 1 ml), et on ajoute par portions un excès de NaBH₄. Après 20 minutes à température ambiante, le produit est ensuite purifié par chromatographie sur silice. On isole 50mg d'un mélange constitué d'environ 50 % de 2.E et 50 % de 2.F. Leur structures sont confirmées par la RMN du proton et spectrométrie de masse.

20

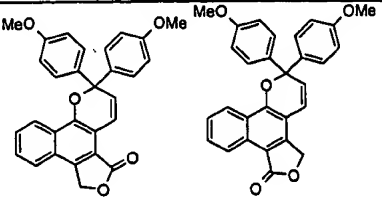
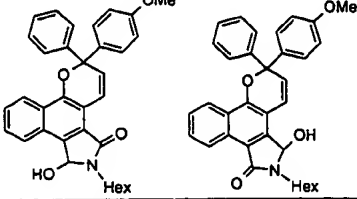
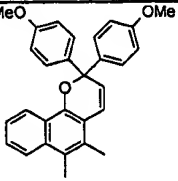
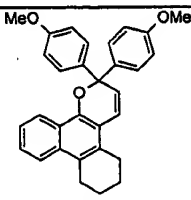
EXEMPLE 3 : COMPOSES C1 ET C2

Le composé C1 est commercialement disponible. Le composé C2 est
5 décrit dans le brevet US-A-5 783 116.

EXEMPLE 4 :

Les propriétés photochromiques desdits composés (1) [(1) = (1.D) +
10 (1.E)], (2) [(2) = (2.E) + (2.F)], C1 et C2 ont été évaluées.

Lesdits composés sont solubilisés, à raison de 5 mg dans 50 ml de THF
puis on mesure les absorptions UV-visible (trajet optique de 1cm) avant et après
exposition à une source UV à 365 nm. L'observation des teintes et des intensités
développées est faite en plaçant les solutions au soleil ou à un simulateur solaire. Les
15 propriétés de ces composés sont données dans le tableau ci-dessous.

COMPOSE	STRUCTURE	λ_{1*}	$T_{1/2}^{**}$
1.D + 1.E (30 / 70 %)		500 nm	9 s
2E + 2F (50 / 50 %)		512 nm	20 s
C1		490 nm	39 s
C2		490 nm	89 s

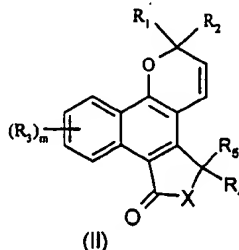
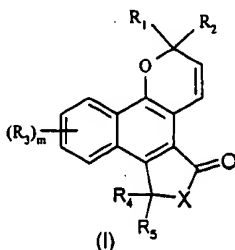
* $\lambda_{1\max}$ de la bande de plus grande longueur d'onde du composé après exposition.

** $T_{1/2}$ temps de décoloration correspondant à 50 % de baisse d'absorption au $\lambda_{1\max}$.

- 5 L'observation des solutions en présence de rayonnement solaire ou UV montre que les composés de l'invention ont des $\lambda_{1\max}$ déplacés vers des longueurs d'ondes plus grandes (déplacement bathochrome) et ont des cinétiques de décolorations plus rapides. Cette observation est évidente notamment en comparant les λ_{\max} des composés (1) avec les composés analogues C1 et C2 .

Revendications

1 - Composés, de formule (I) ou (II) suivante :

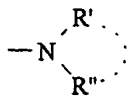


dans laquelle :

- X est un oxygène ou NR₆, R₆ représentant un hydrogène, un groupe alkyle linéaire ou ramifié qui comporte de 1 à 12 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle qui comporte de 3 à 12 atomes de carbone, un groupe aryle ou hétéroaryle qui comporte dans sa structure de base respectivement 6 à 24 atomes de carbone ou 4 à 24 atomes de carbone et au moins un hétéroatome choisi parmi le soufre, l'oxygène et l'azote ; ladite structure de base étant éventuellement substituée par au moins un substituant choisi parmi un alkyle linéaire ou ramifié qui comporte 1 à 12 atomes de carbone, un alcoxy linéaire ou ramifié qui comporte 1 à 12 atomes de carbone, un halogène ou un OH ;
- R₄ et R₅, identiques ou différents, représentent indépendamment un hydrogène, un hydroxy ou un groupe alkyle linéaire ou ramifié qui comporte 1 à 6 atomes de carbone, ou forment ensemble un groupe oxo (=O),
- R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent indépendamment :
 - l'hydrogène,
 - un groupe alkyle linéaire ou ramifié qui comporte de 1 à 12 atomes de carbone,
 - un groupe cycloalkyle qui comporte de 3 à 12 atomes de carbone,
 - un groupe aryle ou hétéroaryle qui comporte dans sa structure de base respectivement 6 à 24 atomes de carbone ou 4 à 24 atomes de carbone et au moins un hétéroatome choisi parmi le soufre,

l'oxygène et l'azote; ladite structure de base étant éventuellement substituée par au moins un substituant choisi parmi l'ensemble des substituants donnés ci-après :

- 5 + un halogène et notamment le fluor, le chlore et le brome,
- + un hydroxy,
- + un groupe alkyle linéaire ou ramifié qui comporte de 1 à 12 atomes de carbone,
- + un groupe alcoxy linéaire ou ramifié qui comporte de 1 à 12 atomes de carbone,
- 10 + un groupe halogénoalkyle ou halogénoalcoxy correspondant respectivement aux groupes (C₁-C₁₂) alkyle ou alcoxy ci-dessus, substitués par au moins un atome d'halogène, et notamment un groupe fluoroalkyle de ce type,
- + un groupe phénoxy ou naphthoxy éventuellement substitué
- 15 par au moins un groupe alkyle ou alcoxy linéaire ou ramifié qui comporte de 1 à 12 atomes de carbone,
- + un groupe alcényle linéaire ou ramifié qui comporte de 2 à 12 atomes de carbone et notamment le groupe vinyle ou le groupe allyle,
- 20 + un groupe -NH₂,
- + un groupe -NHR, R représentant un groupe alkyle linéaire ou ramifié qui comporte de 1 à 6 atomes de carbone, ou phényle éventuellement substitué par au moins un alkyle linéaire ou ramifié qui comporte de 1 à 6 atomes de carbone,
- 25 + un groupe :



- R' et R'', identiques ou différents, représentant indépendamment un groupe alkyle linéaire ou ramifié qui comporte de 1 à 6 atomes de carbone, un phényle éventuellement substitué par au moins un alkyle linéaire ou ramifié qui comporte 1 à 6 atomes de carbones ou représentant ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont liés un cycle de 5 à 7 chaînons qui peut comporter au moins un autre hétéroatome choisi parmi l'oxygène, le soufre et

l'azote, ledit azote étant éventuellement substitué par un groupe R^{'''}, groupe alkyle linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 6 atomes de carbone,

+ un groupe méthacryloyle ou un groupe acryloyle,

- un groupe aralkyle ou hétéroaralkyle, dont le groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comporte de 1 à 4 atomes de carbone et dont la partie aryle ou hétéroaryle répond à la même définition que celle donnée supra pour le groupe aryle ou hétéroaryle ;

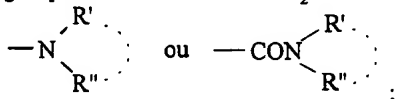
ou

lesdits deux substituants R₁ et R₂ forment ensemble un groupement adamantyle, norbornyle, fluorénylidène, di(C₁-C₆)-alkylanthracénylidène ou spiro(C₅-C₆)cycloalkylanthra-cénylidène ; ledit groupement étant éventuellement substitué par au moins un des substituants listés ci-dessus pour R₁, R₂ : groupe aryle ou hétéroaryle ;

- R₃, identiques ou différents, représentent, indépendamment :

- un halogène, et notamment le fluor, le chlore ou le brome,
- un hydroxy,
- un groupe alkyle linéaire ou ramifié qui comporte de 1 à 12 atomes de carbone (avantageusement de 1 à 6 atomes de carbone),
- un groupe cycloalkyle qui comporte de 3 à 12 atomes de carbone,
- un groupe alcoxy linéaire ou ramifié qui comporte de 1 à 12 atomes de carbone (avantageusement de 1 à 6 atomes de carbone),
- un groupe halogénoalkyle, halogénocycloalkyle, halogénoalcoxy correspondant respectivement aux groupes alkyle, cycloalkyle, alcoxy ci-dessus, substitués par au moins un atome d'halogène, notamment choisi parmi le fluor, le chlore et le brome,
- un groupe aryle ou hétéroaryle répondant à la même définition que celle donnée supra pour R₁, R₂,
- un groupe aralkyle ou hétéroaralkyle, le groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 4 atomes de carbone et les groupes aryle et hétéroaryle répondant aux mêmes définitions que celles données supra pour R₁, R₂,

- un groupe phénoxy ou naphthoxy éventuellement substitué par au moins un groupe alkyle ou alcoxy linéaire ou ramifié qui comporte de 1 à 12 atomes de carbone,
- un groupe amine ou amide : $-NH_2$, $-NHR$, $-CONH_2$, $-CONHR$,



R, R', R'' répondant respectivement à leurs définitions données supra pour les substituants aminés des valeurs R_1 , R_2 : aryle ou hétéroaryle,

- un groupe $-OCOR_7$ ou $-COOR_7$, R_7 représentant un groupe alkyle droit ou ramifié comportant de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe cycloalkyle comportant de 3 à 6 atomes de carbone ou un groupe phényle, éventuellement substitué par au moins un des substituants listés ci-dessus pour les valeurs de R_1 , R_2 : aryle ou hétéroaryle ;

ou

au moins deux des groupements R_3 , adjacents, forment ensemble un groupe cyclique aromatique ou non, à un noyau ou deux noyaux annelés, qui peut comporter au moins un hétéroatome choisi dans le groupe comprenant : l'oxygène, le soufre ou l'azote; ce ou ces noyaux, indépendamment aromatique ou non-aromatique de 5 à 7 chaînons, pouvant comporter au moins un substituant choisi parmi un groupe tel que défini plus haut, à titre de substituant, de la structure de base du groupe aryle ou hétéroaryle représentant R_1 ou R_2 ;

- m est un entier de 0 à 4.

2 - Composés selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils répondent à la formule (I) ou (II) dans laquelle X est un oxygène.

3 - Composés selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils répondent à la formule (I) ou (II) dans laquelle X est un oxygène et R_4 et R_5 forment un groupe oxo.

4 - Composés selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils répondent à la formule (I) ou (II) dans laquelle X est un oxygène et R_4 et R_5 sont des hydrogènes.

5 - Composés selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils répondent à la formule (I) ou (II) dans laquelle X est un groupe NR_6 .

6 - Composés selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils répondent à la formule (I) ou (II) dans laquelle X est un groupe NR_6 et R_4 et R_5 forment un groupe oxo.

7 - Composés selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils répondent à la formule (I) ou (II) dans laquelle X est un groupe NR_6 et R_4 et R_5 sont des hydrogènes.

8 - Composés selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils répondent à la formule (I) ou (II) dans laquelle X est un groupe NR_6 , R_4 est un hydrogène et R_5 , un hydroxy.

9 - Composés selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisés en ce qu'ils répondent à la formule (I) ou (II) dans laquelle : R_1 , R_2 sont identiques ou différents et représentent indépendamment des groupes aryales ou hétéroaryales éventuellement substitués dont la structure de base est choisie dans le groupe comprenant les groupements phényle, naphtyle, biphényle, pyridyle, furyle, benzofuryle, dibenzofuryle, $\text{N}-(\text{C}_1-\text{C}_6)\text{alkylcarbazole}$, thiényne, benzothiényne, dibenzothiényne et julolidinyle ; R_1 et/ou R_2 représentant, avantageusement, un groupe phényle substitué en para ;

20

ou

 R_1 et R_2

forment ensemble un groupe adamantyle ou norbornyle.

10 - (Co)polymère et/ou réticulat obtenu par polymérisation et/ou réticulation et/ou greffage d'au moins un composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

11 - Composé photochromique, caractérisé en ce qu'il est constitué par un composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, ou par un mélange d'au moins deux composés selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 ou par un mélange d'au moins un composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 avec au moins un autre composé photochromique d'un autre type et/ou au moins un colorant non photochromique.

12 - Composition photochromique, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- au moins un composé (I) ou (II) selon l'une quelconque des revendications 1 à 9,

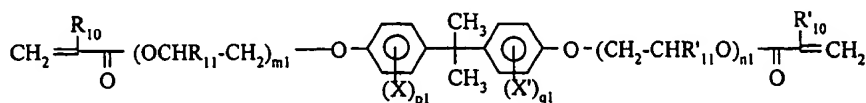
- et/ou au moins un (co)polymère linéaire ou réticulé renfermant, dans sa structure, au moins un composé (I) ou (II) selon l'une quelconque des revendications 1 à 9,
- et, facultativement, au moins un autre composé photochromique d'un autre type et/ou au moins un colorant non photochromique et/ou au moins un stabilisant.

13 - Matrice (co)polymère, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- au moins un composé (I) ou (II) selon l'une quelconque des revendication 1 à 9,
- et/ou au moins une composition selon la revendication 12,
- et/ou au moins un co(polymère) et/ou réticulat selon la revendication 10.

14 - Matrice selon la revendication 13, caractérisée en ce que le(les) (co)polymère(s) qui la constitue(nt) est(sont) choisi(s) dans la liste suivante :

- mono-, di-, tri- ou tétraacrylate ou mono-, di-, tri- ou tétraméthacrylate d'alkyle, de cycloalkyle, de (poly ou oligo) éthylène glycol, d'aryle ou d'arylalkyle éventuellement halogéné ou comportant au moins un groupement éther et/ou ester et/ou carbonate et/ou carbamate et/ou thiocarbamate et/ou urée et/ou amide,
- polystyrène, polyéther, polyester, polycarbonate (e.g. polycarbonate de bisphénol-A, polycarbonate de diallyl diéthylène glycol), polycarbamate, polyépoxy, polyurée, polyuréthane, polythiouréthane, polysiloxane, polyacrylonitrile, polyamide, polyester aliphatique ou aromatique, polymères vinyliques, acétate de cellulose, triacétate de cellulose, acétate-propionate de cellulose ou polyvinylbutyral,
- monomères difonctionnels répondant à la formule ci-après :



dans laquelle :

Δ R_{10} , R'_{10} , R_{11} et R'_{11} sont identiques ou différents et représentent indépendamment un hydrogène ou un groupe méthyle ;